

## FLUORITE FOR PHOTOLITHOGRAPHY

Patent Number: JP8005801  
Publication date: 1996-01-12  
Inventor(s): SAKUMA SHIGERU; others: 04  
Applicant(s): NIKON CORP; others: 01  
Requested Patent: ☐ JP8005801  
Application Number: JP19940134720 19940616  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G02B1/02  
EC Classification:  
Equivalents: JP3083957B2

---

### Abstract

---

**PURPOSE:** To obtain sufficient imaging performance when fluorite is used as an optical member for photolithography, such as a stepper, by respectively specifying a refractive index difference, RMS of wave front aberration and optical path difference by double refraction.

**CONSTITUTION:** The fluorite for photolithography to be used in a specific wavelength band of  $\leq 350\text{nm}$  is so formed as to satisfy the following conditions: Firstly, the refractive index  $\Delta n$  is  $\leq 5 \times 10^{-6}$ . Secondly, the value of the RMS (root-mean-square) of the wave front aberration is  $\leq 0.015\lambda$  after power component correction. Thirdly, the optical path difference by the double refracting power in any direction of three coordinate directions is  $\leq 10\text{nm/cm}$ . The optical system using quartz glass as a single blank for the optical system using a KrF excimer laser (248nm) as a light source 1 is most popularly used at present as a projecting lens 4 for the photolithography. However, there is a significant effect in removing chromatic aberrations by building the fluorite into such optical system. The latitude of the monochromaticity of an exposure light source of the stepper is, therefore, widened by using this fluorite and the drastic cost reduction of the illumination system is attained.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-5801

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 1 月 12 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/02				
// G 0 3 F 7/20	5 2 1			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-134720

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 6 月 16 日

(71) 出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号

(71) 出願人 593217890

応用光研工業株式会社

東京都福生市大字熊川 1642 番地 26

(72) 発明者 佐久間 繁

東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン内

(72) 発明者 水垣 勉

東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン内

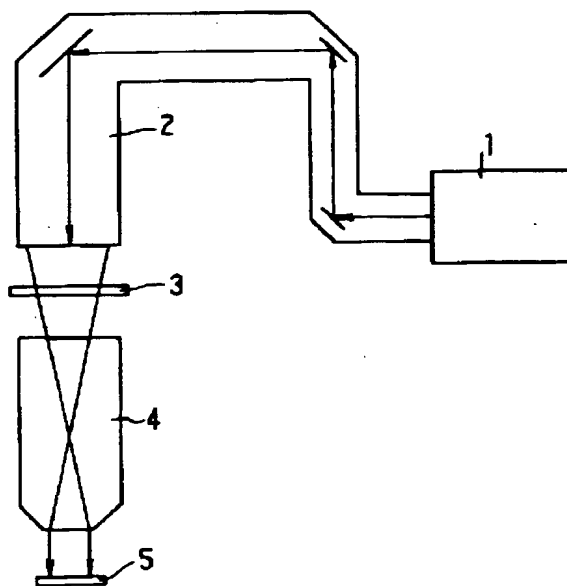
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光リソグラフィー用蛍石

(57) 【要約】

【目的】 蛍石をステッパー等の光リソグラフィー用の光学部材として用いたときに十分な結像性能が得られるような蛍石を提供する。

【構成】 350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、屈折率差  $\Delta n$  が  $5 \times 10^{-6}$  以下とすることにより、光学系を組み立てたときの波面収差を小さくすることが可能となる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-6}$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石。

【請求項2】350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、波面収差のRMS値がパワー成分補正後に $0.015\lambda$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石。

【請求項3】350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が $10\text{nm/cm}$ 以下である光リソグラフィー用蛍石。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光リソグラフィー技術において350nm以下の特定波長帯域で、レンズ等の光学系に使用される光リソグラフィー用蛍石に関する。

【0002】

【従来の技術】近年におけるVLSIは、高集積化、高機能化が進行し、ウェハ上の微細加工技術が要求されている。その加工方法として、光リソグラフィーによる方法が一般的に行われている。このVLSIの中で、DRAMを例にあげればLSIからVLSIへと展開され1K、256K、1M、4M、16Mと容量が増大してゆくに連れ、その加工線幅がそれぞれ $10\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ と微細になっている。このため、光リソグラフィー技術の主流になっているステッパーの投影レンズには高い解像度と深い焦点深度が要求されている。

【0003】この解像度と焦点深度は、露光に使う光の波長とレンズのN.A.（開口数）によって決まる。細かいパターンほど回折光の角度が大きくなり、レンズのN.A.が大きくなければ回折光を取り込めなくなる。また、露光波長 $\lambda$ が短いほど同じパターンでの回折光の角度は小さくなり、従ってN.A.は小さくてよいことになる。

【0004】解像度と焦点深度は、次式のように表される。

$$\text{解像度} = k_1 \cdot \lambda / \text{N.A.}$$

$$\text{焦点深度} = k_2 \cdot \lambda / \text{N.A.}^2$$

（但し、 $k_1$ 、 $k_2$ は比例定数である。）

解像度を向上させるためには、N.A.を大きくするか、 $\lambda$ を短くするかのどちらかであるが、上式からも明らかのように、 $\lambda$ を短くするほうが深度の点で有利である。

【0005】露光波長の短波長化はこうした技術の流れにより進んできている。350nm以下の波長になると、レンズ等の光学系に通常の光学ガラスを用いると透過率が低いため、使用可能な光学材料は限定されてくる。蛍石は石英ガラスと共に透過率の優れた光学材料としてよく

2

知られている。また、この2つの光学材料を組み合わせることで色収差を補正することもできる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ステッパーの結像性能を向上させるために、光源の波長を350nm以下とし、350nm以下の特定波長帯域での光透過率が高いだけの従来の蛍石を用いて投影レンズを製作しても、ステッパーとして十分な結像性能は得られなかった。本発明は、従来の問題点を解決し、ステッパー等の光リソグラフィー用の光学部材として用いたときに十分な結像性能が得られるような蛍石を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは、光リソグラフィー技術において、微細かつ鮮明な結像性能を得ることができる光リソグラフィー用蛍石について鋭意研究した結果、以下の3つの条件を満たす蛍石において十分な結像性能を得ることができた。従って、本発明は第1に、350nm以下の特定波長帯域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-6}$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石を提供する。ここで、屈折率差とは最大屈折率と最小屈折率との差である。

【0008】本発明は第2に、350nm以下の特定波長領域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、波面収差のRMS（2乗平均平方根）の値がパワー成分補正後に $0.015\lambda$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石を提供する。本発明は第3に、350nm以下の特定波長領域で使用される光リソグラフィー用蛍石において、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が $10\text{nm/cm}$ 以下であることを特徴とする光リソグラフィー用蛍石を提供する。

【0009】なお、上記の3つの発明は独立した発明であり、いずれかの条件を満たす蛍石においても目的とする結像性能が得られるが、2つ以上の条件を満たせば、より満足いく性能が得られることは言うまでもない。

【0010】

【作用】一般に蛍石といっても、原料の純度や結晶の育成方法によって品質はかなりのばらつきがある。解像度、焦点深度等の結像性能を向上させるためには、高品質の蛍石を用いることが考えられるが、一口に高品質と言っても結像性能と結びつく品質を見極めることは容易なことではない。

【0011】まず、本発明は第1に、測定領域内の屈折率の最大値と最小値との差（屈折率のばらつき）を規定する。この値はPV値とも呼ばれ、 $\Delta n$ で表される。この値が小さいほど屈折率の均質性が良い蛍石であると考えられる。屈折率差 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-6}$ 以下であることは、波面収差を小さくすることに効果的であり、結像性能の向上に大きく寄与すると考えられる。

【0012】また、本発明は第2に、波面収差のパワー

3

成分補正後のRMS（2乗平均平方根）の値を規定する。蛍石の屈折率分布を細かく見ると、パワー（2次）成分、アス成分、回転対称成分、傾斜成分、ランダム成分等に分離でき、それぞれが重なりあって全体の屈折率分布を作っている。そして、ここで述べた各成分が光学性能に及ぼす影響はそれぞれ異なっている。このため、同一のPV値の蛍石を使用して光学部材を製造しても、各成分の比率が異なれば、光学性能に差が出てしまう恐れがある。したがって、これらの要素を個別に考慮せず、単にPV値を一定値以下に抑えたのみでは、光リソグラフィ技術において微細かつ鮮明なパターンが得られない場合がある。

【0013】そこで、光学性能に直接影響を与える成分のみを表す波面収差のRMS値（パワー成分補正後）を規定することにより、より確実に光学性能を保証することが可能となる。パワー成分は、曲率半径の誤差と同一であり、レンズの曲率で補正も可能であるし、レンズの空気間隔でも容易に補正可能である。したがって、像質に直接影響を及ぼすパワー補正（除外）後の成分を問題にすべきである。

【0014】RMS（二乗平均平方根）値は、全測定点を用い計算されるため情報量が多く測定誤差の影響を受けにくく、統計処理も可能である。上限である0.015λは、パワー成分を除いた屈折率分布の各成分の影響により発生する諸収差を考慮してシミュレーションし、光リソグラフィ用光学部材の性能を発揮できる値として決定したものである。つまり、0.015λ以上であると収差が大きくなり、光学部材として適さない。

【0015】本発明は第3に、3座標方向の複屈折による光路差を規定する。レンズに複屈折があると、像が半径方向と光軸方向にそれぞれ2重になって現れるため好ましくない。複屈折がある蛍石光学部材をレンズとして使用すると、光源からの光は結晶中をいろいろな向きに進むため、3座標方向の複屈折を小さくする必要がある。本発明の光リソグラフィ用蛍石は、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が10nm/cm以下であり、これにより、光学性能を損なうことのない光学部材が得られる。

【0016】

【実施例】ブリッジマン法（ストックバーガー法、ルツボ降下法ともいう）を用いて、温度条件、引き下げ速度等を精密に制御することにより、φ250mm、高さ300mmの蛍石単結晶を育成した。以下にその製造方法の一例を述べる。紫外ないし真空紫外域で使用される蛍石の場合、原料に天然の蛍石を使用することはなく、化学合成で作られた高純度原料を使用することが一般的である。原料は粉末のまま使用することも可能であるが、熔融したときの体積の減少が激しいため、半熔融品やその粉碎品を用いることが普通である。蛍石単結晶の育成装置の中に

4

上記原料を充填したルツボを置き、育成装置内を $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torrの真空雰囲気を保つ。次に、育成装置内の温度を蛍石の融点以上（1390℃～1450℃）の温度まで上げ、原料を熔融する。結晶育成段階では、ルツボを引き下げるによりルツボの下部から徐々に結晶化させる。育成した結晶（インゴット）は、急冷をさけ、簡単な徐冷を行う。このままでは残留応力と歪が非常に大きいいため、インゴットを熱処理する。

【0017】こうして得られたインゴットインゴットから（111）面が上下面となるようにφ200mm、厚さ50mmの試料を切り出した。この試料の屈折率差Δnは $3 \times 10^{-6}$ であった。さらにアニール工程を付加することにより、633nmのHe-Neレーザー光で波面収差を測定したところ、RMSが0.010λになった。この結晶の複屈折による光路差をHe-Neレーザー光で測定したところ、3座標方向ともに10nm/cm以下であった。

【0018】この蛍石を投影レンズの光学部材として用いて、図1に概略を示したような装置を製作したところ、線幅0.3μm程度の解像力が得られた。

20 【0019】

【発明の効果】光リソグラフィの投影レンズとして、KrFエキシマレーザー（248nm）を光源としたものについては、現在、石英ガラスを単一素材として用いた光学系が主流である。しかし、この光学系に蛍石を組み入れることで色収差の除去に大変な効果がある。このため、本発明の光リソグラフィ用蛍石を用いることでステッパーの露光光源の単色性に許容度が広がり、照明系の大幅なコストダウンが実現できる。結像性能については、石英ガラスだけで光学系を組み立てた場合とほとんど差がなかった。さらに、より短波長のArFエキシマレーザー（193nm）を光源とした場合は、石英ガラスでは充分な光透過率を得ることは難しいため、本発明の光リソグラフィ用蛍石を単一素材として用いた光学系を構成することも考えられる。その場合でも充分な結像性能が保証できる。

30 【0020】よって、本発明によれば、ステッパーの投影レンズ等として充分な結像性能を持つ光リソグラフィ用蛍石が得られる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】 本発明に係る光リソグラフィ用蛍石を用いて製造された投影レンズを組み込んだリソグラフィ装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1・・・レーザー光源
- 2・・・照明系光学系
- 3・・・レチクル
- 4・・・投影レンズ
- 5・・・ウエハー

3

成分補正後のRMS（2乗平均平方根）の値を規定する。蛍石の屈折率分布を細かく見ると、パワー（2次）成分、アス成分、回転対称成分、傾斜成分、ランダム成分等に分離でき、それぞれが重なりあって全体の屈折率分布を作っている。そして、ここで述べた各成分が光学性能に及ぼす影響はそれぞれ異なっている。このため、同一のPV値の蛍石を使用して光学部材を製造しても、各成分の比率が異なれば、光学性能に差が出てしまう恐れがある。したがって、これらの要素を個別に考慮せず、単にPV値を一定値以下に抑えたのみでは、光リソグラフィ技術において微細かつ鮮明なパターンが得られない場合がある。

【0013】そこで、光学性能に直接影響を与える成分のみを表す波面収差のRMS値（パワー成分補正後）を規定することにより、より確実に光学性能を保証することが可能となる。パワー成分は、曲率半径の誤差と同一であり、レンズの曲率で補正も可能であるし、レンズの空気間隔でも容易に補正可能である。したがって、像質に直接影響を及ぼすパワー補正（除外）後の成分を問題にすべきである。

【0014】RMS（二乗平均平方根）値は、全測定点を用い計算されるため情報量が多く測定誤差の影響を受けにくく、統計処理も可能である。上限である0.015λは、パワー成分を除いた屈折率分布の各成分の影響により発生する諸収差を考慮してシミュレーションし、光リソグラフィ用光学部材の性能を発揮できる値として決定したものである。つまり、0.015λ以上であると収差が大きくなり、光学部材として適さない。

【0015】本発明は第3に、3座標方向の複屈折による光路差を規定する。レンズに複屈折があると、像が半径方向と光軸方向にそれぞれ2重になって現れるため好ましくない。複屈折がある蛍石光学部材をレンズとして使用すると、光源からの光は結晶中をいろいろな向きに進むため、3座標方向の複屈折を小さくする必要がある。本発明の光リソグラフィ用蛍石は、3座標方向のいずれの方向においても複屈折による光路差が10nm/cm以下であり、これにより、光学性能を損なうことのない光学部材が得られる。

【0016】

【実施例】ブリッジマン法（ストックバーガー法、ルツが降下法ともいう）を用いて、温度条件、引き下げ速度等を精密に制御することにより、φ250mm、高さ300mmの蛍石単結晶を育成した。以下にその製造方法の一例を述べる。紫外ないし真空紫外域で使用される蛍石の場合、原料に天然の蛍石を使用することはなく、化学合成で作られた高純度原料を使用することが一般的である。原料は粉末のまま使用することも可能であるが、熔融したときの体積の減少が激しいため、半熔融品やその粉砕品を用いることが普通である。蛍石単結晶の育成装置の中に

4

上記原料を充填したルツボを置き、育成装置内を $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torrの真空雰囲気を保つ。次に、育成装置内の温度を蛍石の融点以上（1390℃～1450℃）の温度まで上げ、原料を熔融する。結晶育成段階では、ルツボを引き下げるによりルツボの下部から徐々に結晶化させる。育成した結晶（インゴット）は、急冷をさけ、簡単な徐冷を行う。このままでは残留応力と歪が非常に大きいため、インゴットを熱処理する。

【0017】こうして得られたインゴットインゴットから{111}面が上下面となるようにφ200mm、厚さ50mmの試料を切り出した。この試料の屈折率差Δnは $3 \times 10^{-6}$ であった。さらにアニール工程を付加することにより、633nmのHe-Neレーザー光で波面収差を測定したところ、RMSが0.010λになった。この結晶の複屈折による光路差をHe-Neレーザー光で測定したところ、3座標方向ともに10nm/cm以下であった。

【0018】この蛍石を投影レンズの光学部材として用いて、図1に概略を示したような装置を製作したところ、線幅0.3μm程度の解像力が得られた。

20 【0019】

【発明の効果】光リソグラフィの投影レンズとして、KrFエキシマレーザー（248nm）を光源としたものについては、現在、石英ガラスを単一素材として用いた光学系が主流である。しかし、この光学系に蛍石を組み入れることで色収差の除去に大変な効果がある。このため、本発明の光リソグラフィ用蛍石を用いることでステッパーの露光光源の単色性に許容度が広がり、照明系の大幅なコストダウンが実現できる。結像性能については、石英ガラスだけで光学系を組み立てた場合とほとんど差がなかった。さらに、より短波長のArFエキシマレーザー（193nm）を光源とした場合は、石英ガラスでは十分な光透過率を得ることは難しいため、本発明の光リソグラフィ用蛍石を単一素材として用いた光学系を構成することも考えられる。その場合でも十分な結像性能が保証できる。

【0020】よって、本発明によれば、ステッパーの投影レンズ等として十分な結像性能を持つ光リソグラフィ用蛍石が得られる。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】 本発明に係る光リソグラフィ用蛍石を用いて製造された投影レンズを組み込んだリソグラフィ装置の概略図である。

【符号の説明】

- 1・・・レーザー光源
- 2・・・照明系光学系
- 3・・・レチクル
- 4・・・投影レンズ
- 5・・・ウエハー

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Fluorite for optical lithography characterized by refractive-index difference  $\Delta n$  being  $5 \times 10^{-6}$  or less in the fluorite for optical lithography used in a specific wavelength band 350nm or less.

[Claim 2] Fluorite for optical lithography with which the RMS value of wave aberration is characterized by being below  $0.015\lambda$  after power component amendment in the fluorite for optical lithography used in a specific wavelength band 350nm or less.

[Claim 3] Fluorite for optical lithography whose optical path difference according [ in / on the fluorite for optical lithography used in a specific wavelength band 350nm or less and / which direction of the direction of 3 coordinates ] to a birefringence is 10nm/cm or less.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is a specific wavelength band 350nm or less in an optical lithography technique, and relates to the fluorite for optical lithography used for the optical system of a lens etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] High integration and advanced features advance and, as for VLSI in recent years, the ultra-fine processing technology on a wafer is demanded. Generally as the processing approach, the approach by optical lithography is performed. That processing line breadth is each as it will be developed from LSI to VLSI and 1K, 256K, 1M, 4M, 16M, and capacity will increase in this VLSI, if DRAM is mentioned as an example. It is detailed with 10 micrometers, 2 micrometers, 1 micrometer, 0.8 micrometers, and 0.5 micrometers. For this reason, high resolution and the deep depth of focus are demanded of the projection lens of the stepper who is the mainstream of an optical lithography technique.

[0003] This resolution and depth of focus are decided by the wavelength of light and N.A. (numerical aperture) of a lens which are used for exposure. The include angle of the diffracted light becomes large, and if N.A. of a lens is not large, it becomes impossible for a finer pattern to incorporate the diffracted light. Moreover, the include angle of the diffracted light in such same pattern that the exposure wavelength  $\lambda$  is short may become small, therefore N.A. may be small.

[0004] Resolution and the depth of focus are expressed like a degree type.

Resolution =  $k_1$  and  $\lambda / \text{N.A.}$

Depth of focus =  $k_2$  and  $\lambda / \text{N.A.}^2$  (however,  $k_1$  and  $k_2$  are proportionality constants.)

It is more advantageous to be one of whether N.A. is enlarged or  $\lambda$  is shortened, in order to raise resolution, but to shorten  $\lambda$  so that clearly also from an upper type in respect of depth.

[0005] It is progressing by the flow of the technique in which exposure wavelength carried out the short wavelength-ized claudication. If it becomes the wavelength of 350nm or less, and usual optical glass is used for the optical system of a lens etc., since permeability is low, an usable optical material will be limited. Fluorite is well known as an optical material which was excellent in permeability with quartz glass. Moreover, chromatic aberration can also be amended by combining these two optical materials.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to raise a stepper's image formation engine performance, even if it set wavelength of the light source to 350nm or less and the light transmittance in a specific wavelength band 350nm or less manufactured the projection lens using expensive conventional fluorite, image formation engine performance sufficient as a stepper was not obtained. This invention solves the conventional trouble, and when it uses as an optical member for optical lithography, such as a stepper, it aims at offering fluorite with which sufficient image formation engine performance is obtained.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Then, in the optical lithography technique, this invention persons were able to get sufficient image formation engine performance in the fluorite which fulfills the following three conditions, as a result of inquiring wholeheartedly about the fluorite for optical lithography which can obtain the detailed and clear image formation engine performance. Therefore, this invention offers the fluorite for optical lithography characterized by refractive-index difference  $\Delta n$  being  $5 \times 10^{-3}$  to six or less in the fluorite for optical lithography used for the 1st in a specific wavelength band 350nm or less. Here, a refractive-index difference is a difference of the maximum refractive index and the minimum refractive index.

[0008] To the 2nd, this invention is 350nm. In the fluorite for optical lithography used in the following specific wavelength fields, the value of RMS (square mean square root) of wave aberration offers the fluorite for optical lithography characterized by being below  $0.015\lambda$  after power component amendment. To the 3rd, this invention is 350nm. In the fluorite for optical lithography used in the following specific wavelength fields, the fluorite for optical lithography characterized by the optical path difference by the birefringence being 10 or less nm/cm also in which direction of the direction of 3 coordinates is offered.

[0009] In addition, although three above-mentioned invention is independent invention and the image formation engine performance made into the purpose also in the fluorite which fulfills one of conditions is obtained, if two or more conditions are fulfilled, it cannot be overemphasized that the more satisfying engine performance is obtained.

[0010]

[Function] Even if it generally calls it fluorite, quality has remarkable dispersion by the training approach of the purity of a raw material, or a crystal. In order to raise image formation engine performance, such as resolution and the depth of focus, it is possible to use the fluorite of high quality, but even if it tells high quality to a mouthful, it is not easy to discern the quality connected with the image formation engine performance.

[0011] First, this invention specifies the difference (dispersion in a refractive index) of the maximum of the refractive index in a measurement field, and the minimum value to the 1st. This value is also called a PV value and is expressed with  $\Delta n$ . The homogeneity of a refractive index is considered to be good fluorite, so that this value is small. It is thought that it is effective for making wave aberration small that refractive-index difference  $\Delta n$  is  $5 \times 10^{-6}$  or less, and it contributes to improvement in the image formation engine performance greatly.

[0012] Moreover, this invention specifies [ 2nd ] the value of RMS after power component amendment of wave aberration (square mean square root). If refractive-index distribution of fluorite is seen finely, it can separate into a power (2nd order) component, an ASU component, a symmetry-of-revolution component, an inclination component, a random component, etc., each overlaps, and the whole refractive-index distribution is made. And the effects each component described here affects optical-character ability differ, respectively. For this reason, if the ratios of each component differ even if it manufactures an optical member using the fluorite of the same PV value, there is a possibility that a difference may appear in optical-character ability. Therefore, according to an individual, regardless of these elements, a PV value is only held down below to constant value, and a detailed and clear pattern may not be obtained in an optical lithography technique by request.

[0013] Then, it becomes possible to guarantee optical-character ability more certainly by specifying the RMS value (after power component amendment) of the wave aberration only showing the component which has direct effect on optical-character ability. The power component is the same as that of the error of radius of curvature, is possible also for amendment at the curvature of a lens, and can be easily amended also at intervals of the air of a lens. Therefore, the component after the power amendment (exclusion) which has direct effect on image quality should be made the problem.

[0014] Since an RMS (mean square square root) value is calculated using all point of measurement, amount of information cannot be easily influenced [ many ] of a measurement error, and statistics processing is also possible for it. In consideration of many aberration generated under the effect of each component of the refractive-index distribution except a power component, simulation of  $0.015\lambda$  which is an upper limit is carried out, and it is determined as a value which can demonstrate the engine performance of the optical member for optical lithography. That is, aberration becomes it large that it is more than  $0.015\lambda$ , and it is not suitable as an optical member.

[0015] This invention specifies [ the 3rd and ] the optical path difference by the birefringence of the direction of three coordinates. If a birefringence is in a lens, since an image becomes a duplex, respectively and appears in radial and the direction of an optical axis, it is not desirable. If a fluorite optical member with a birefringence is used as a lens, the light from the light source needs to make the birefringence of the direction of 3 coordinates small in order to progress under a crystal to various sense. The optical member to which the optical path difference according [ the fluorite for optical lithography of this invention / on which direction of the direction of 3 coordinates or ] to a birefringence is 10 or less nm/cm, and does not spoil optical-character ability by this is obtained.

[0016]

[Example]  $\phi 250\text{mm}$  and a fluorite single crystal with a height of 300mm were raised by controlling temperature conditions, a reduction rate, etc. to a precision using the Bridgman method (it is also called the stock hamburger method and the crucible method of descent). An example of the manufacture approach is described below. In the case of the fluorite used in ultraviolet thru/or a vacuum-ultraviolet region, it is common to use the high grade raw material made from chemosynthesis by the raw material without natural fluorite. Although a raw material can also be used with powder, since reduction of the volume when fusing is intense, usually a half-melting article and its grinding article are



used. The crucible filled up with the above-mentioned raw material is placed into the training equipment of a fluorite single crystal, and the inside of training equipment is maintained at the vacuum ambient atmosphere of  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  Torr. Next, the temperature in training equipment is raised to the temperature more than the melting point of fluorite (1390 degrees C - 1450 degrees C), and a raw material is fused. It is made to crystallize gradually from the lower part of a crucible by reducing a crucible in a crystal training phase. The raised crystal (ingot) avoids quenching and performs easy annealing. The way things stand, since residual stress and distortion are very large, an ingot is heat-treated.

[0017] In this way,  $\phi 200\text{mm}$  and a sample with a thickness of 50mm were started so that {111} sides might turn into a vertical side from the obtained ingot. Refractive-index difference  $\Delta n$  of this sample was  $3 \times 10^{-6}$ . RMS was set to  $0.010\lambda$  when wave aberration was measured with 633nm helium-Ne laser light by furthermore adding an annealing process. When the optical path difference by the birefringence of this crystal was measured with helium-Ne laser light, the direction of 3 coordinates was 10 or less nm/cm.

[0018] When equipment as showed the outline to drawing 1 was manufactured using this fluorite as an optical member of a projection lens, resolution with a line breadth of about 0.3 micrometers was acquired.

[0019]

[Effect of the Invention] As a projection lens of optical lithography, the optical system which used current and quartz glass as a single material is in use about what made the KrF excimer laser (248nm) the light source. However, there is effectiveness serious to removal of chromatic aberration by including fluorite in this optical system. For this reason, the cost cut of breadth and an illumination system with large tolerance is realizable for the monochromaticity of a stepper's exposure light source by using the fluorite for optical lithography of this invention. About the image formation engine performance, there was almost no difference with the case where optical system is assembled only with quartz glass. Furthermore, when the ArF excimer laser (193nm) of short wavelength is made more into the light source, since it is difficult to obtain light transmittance sufficient in quartz glass, constituting the optical system using the fluorite for optical lithography of this invention as a single material is also considered. Even in such a case, sufficient image formation engine performance can be guaranteed.

[0020] Therefore, according to this invention, the fluorite for optical lithography with image formation engine performance sufficient as a stepper's projection lens etc. is obtained.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

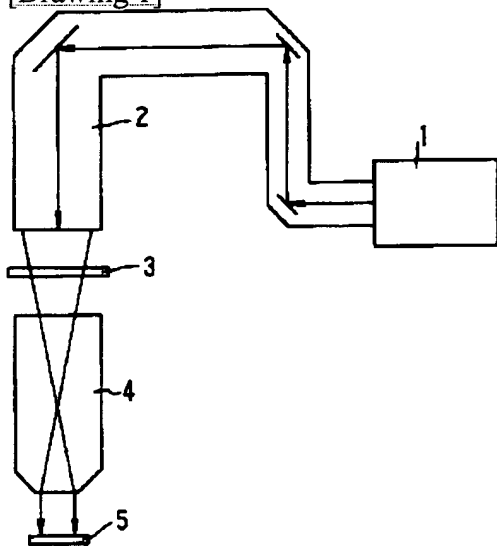
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CORRECTION OR AMENDMENT**

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law  
 [Section partition] The 2nd partition of the 6th section  
 [Publication date] July 2, Heisei 11 (1999)

[Publication No.] Publication number 8-5801  
 [Date of Publication] January 12, Heisei 8 (1996)  
 [Annual volume number] Open patent official report 8-59  
 [Application number] Japanese Patent Application No. 6-134720  
 [International Patent Classification (6th Edition)]

G02B 1/02  
 // G03F 7/20 521

[FI]

G02B 1/02  
 G03F 7/20 521

[Procedure revision]  
 [Filing Date] April 3, Heisei 10  
 [Procedure amendment 1]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] Claim 3  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]  
 [Claim 3] Fluorite for optical lithography characterized by the optical path difference by the birefringence being 10 or less nm/cm also in which direction of the direction of 3 coordinates in the fluorite for optical lithography used in a specific wavelength band 350nm or less.  
 [Procedure amendment 2]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0015  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]  
 [0015] This invention specifies [ the 3rd and ] the optical path difference by the birefringence of the direction of three coordinates. If a birefringence is in a lens, since an image becomes a duplex, respectively and appears in radial and the direction of an optical axis, it is not desirable. If a fluorite optical member with a birefringence is used as a lens, the light from the light source needs to make the birefringence of the direction of 3 coordinates small in order to progress the inside of a lens to various sense. The optical member to which the optical path difference according [ the fluorite for optical lithography of this invention / on which direction of the direction of 3 coordinates or ] to a birefringence is 10 or less nm/cm, and does not spoil optical-character ability by this is obtained.  
 [Procedure amendment 3]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0017

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0017] In this way,  $\phi$ 200mm and a sample with a thickness of 50mm were started so that {111} sides might turn into a vertical side from the obtained ingot. Refractive-index difference  $\Delta n$  of this sample was  $3 \times 10^{-6}$ . RMS was set to  $0.010\lambda$  when wave aberration was measured with 633nm helium-Ne laser light by furthermore adding an annealing process. When the optical path difference by the birefringence of this crystal was measured with helium-Ne laser light, the direction of 3 coordinates was 10 or less nm/cm.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0019

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0019]

[Effect of the Invention] As a projection lens of optical lithography equipment, the optical system which used current and quartz glass as a single material is in use about what made the KrF excimer laser (248nm) the light source. However, effectiveness is in removal of chromatic aberration very much by including fluorite in this optical system. For this reason, the cost cut of breadth and an illumination system with large tolerance is realizable for the monochromaticity of a stepper's exposure light source by using the fluorite for optical lithography of this invention. About the image formation engine performance, there is almost no difference with the case where optical system is assembled only with quartz glass. Furthermore, when the ArF excimer laser (193nm) of short wavelength is made more into the light source, since it is difficult to obtain light transmittance sufficient in quartz glass, constituting the optical system using the fluorite for optical lithography of this invention as a single material is also considered. Even in such a case, sufficient image formation engine performance can be guaranteed.

---

[Translation done.]